

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5586479号
(P5586479)

(45) 発行日 平成26年9月10日(2014.9.10)

(24) 登録日 平成26年8月1日(2014.8.1)

(51) Int. Cl.		F I			
G 2 1 F	9/12	(2006.01)	G 2 1 F	9/12	5 0 1 J
G 2 1 F	9/06	(2006.01)	G 2 1 F	9/06	5 8 1 E
G 2 1 F	9/10	(2006.01)	G 2 1 F	9/10	E
			G 2 1 F	9/10	G

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2010-546362 (P2010-546362)	(73) 特許権者	510097644
(86) (22) 出願日	平成21年2月17日 (2009.2.17)		コミッサリア アロンネルジー アトミック エオ ゾンネルジー ザルテルナティーフ
(65) 公表番号	特表2011-512531 (P2011-512531A)		フランス国 エフー75015 パリ,
(43) 公表日	平成23年4月21日 (2011.4.21)		パティモン “ルポナンデー”, リュルブラン 25
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/051862	(74) 代理人	100122471
(87) 国際公開番号	W02009/103703		弁理士 梶井 孝文
(87) 国際公開日	平成21年8月27日 (2009.8.27)	(72) 発明者	パカリ, ヴァンサン
審査請求日	平成24年2月2日 (2012.2.2)		フランス国 エフー30200 パニョルシュルセーズ, レジダンス “ルクロドゥロリビエ” (番地なし)
(31) 優先権主張番号	0851023		
(32) 優先日	平成20年2月18日 (2008.2.18)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リサイクルループを用いる固液抽出により放射性液体排出物を1つ以上の放射性化学元素に除染するプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

除去されるべき1つ以上の放射性化学元素を含み、核施設から生じる放射性液体排出物を除染する連続プロセスであって：

- 放射性液体排出物を、第1の反応器にて、除去されるべき放射性化学元素を捕捉および保持できる固体粒子と接触させることにより、この除去されるべき放射性化学元素を含有する固体粒子の懸濁液を得る工程；

- 第2の反応器にて、懸濁液を沈降させることにより、除去されるべき放射性化学元素を含有する固体粒子を含む固相および除去されるべき放射性化学元素が激減したまたは欠く液相を得る工程；

- この固相および液相を分離する工程

を含み、沈降工程の終わりに得られた固相の一部を、上記で定義されたような接触工程を実施するための第1の反応器に再注入することを特徴とするプロセス。

【請求項2】

接触工程における、除去されるべき化学元素を捕捉および保持できる固体粒子が2つのタイプ：

- 一方の部分は、未使用（すなわち液体排出物との接触工程をまだ行っていない）粒子および/または第1の反応器での化学反応により、その粒子を生じることができ反応体を有する第1の反応器への連続フローから生じる；および

- 他方の部分は、請求項1に記載の再注入工程から生じる、

を有する、請求項 1 に記載の除染プロセス。

【請求項 3】

放射性化学元素が、ストロンチウム、ルテニウム、セシウム、放射体、およびこれらの混合物から選択される、請求項 1 または 2 に記載の除染プロセス。

【請求項 4】

除去されるべき放射性化学元素がストロンチウムである場合、固体粒子が、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化鉄、リン酸カルシウム、リン酸鉄、二酸化マンガ、および / または二酸化チタンの固体粒子である、請求項 3 に記載の除染プロセス。

【請求項 5】

除去されるべき放射性化学元素が、ルテニウムまたは放射体である場合、固体粒子が、水酸化鉄および水酸化銅の固体粒子である、請求項 3 に記載の除染プロセス。

【請求項 6】

除去されるべき放射性化学元素がセシウムである場合、固体粒子が、フェロシアン化ニッケルおよびフェロシアン化コバルト、テトラフェニルボラートの固体粒子、および / またはゼオライト構造を有する粒子である、請求項 3 に記載の除染プロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、除去されるべき 1 つ以上の化学元素を含む放射性液体排出物を除染するプロセスに関し、この元素は放射性核種であり、このプロセスは、固液抽出の工程（または共沈殿工程としても知られる工程）を含む。

こうしたプロセスは、特にストロンチウム、ルテニウム、アメリカシウム、プルトニウム、ウランウムまたはその他にはセシウムが充填されている放射性液体排出物の再処理に特に応用される。

【背景技術】

【0002】

液体排出物、特に放射性液体排出物を共沈殿によって除染するための処理が 1960 年代に開発された。これは、除染されるべき液体排出物に予め形成された固体粒子および / またはその粒子の前駆体である反応体を導入することで構成され、この反応体は、その粒子を形成するために除染されるべき液体排出物中でインサイチュで反応する。これらの粒子は、除去されるべき元素を選択的に捕捉および保持する能力に関して選択される。金属性元素を捕捉および保持できる固体粒子のうち、以下の粒子を挙げることができる：

- ストロンチウムを捕捉および保持できる硫酸バリウムの粒子；
- ルテニウムおよび放射体、例えばアメリカシウム、プルトニウムおよびウランウムを捕捉および保持できる水酸化鉄および水酸化銅の粒子；および
- セシウムを選択的に捕捉および保持できるフェロシアン化ニッケルおよびフェロシアン化コバルトの粒子。

【0003】

除染処理は、2 つのモードに従って行うことができる：

- バッチモード、すなわち、除染されるべき液体排出物の所定容量だけを反応器に導入し、それを処理し、その反応器に、除去されるべき化学元素を捕捉および保持できる固体粒子および / またはその粒子の前駆体である反応体を導入するモード；
- 連続モード、すなわち、除染されるべき排出物、除去されるべき化学元素を捕捉および保持できる固体粒子および / またはその粒子の前駆体である反応体を、一定または変動流量で、反応器に連続的に導入し、この粒子および / または反応体の添加をカスケード反応器にて行うことができるモード。

バッチまたは連続モードのいずれにおいても、処理の終わりに反応器中で、液体排出物の初期に存在していた除去されるべき元素を捕捉した固体粒子の懸濁液が得られる。次いで、処理の最終部分は、一般に沈降槽で液体 / 固体分離工程を行うことで構成される。こ

10

20

30

40

50

の工程は、凝固剤および/または凝集剤を懸濁液に添加することによって促進できる。この分離工程の終わりに回収された固相（この段階では「スラッジ」と呼ばれる）を、次いで最終廃棄物と見なし、貯蔵する前に、一般にビチューメンまたはセメントマトリックスに包装する。除染された液体自体は、その放射線組成物および化学組成物が許可されるならば環境に放出される。そうでない場合、その液体に対して再び、後続の除染処理を行うことができる。

【0004】

高い活性を有するまたは先行する処理の終わりで部分的にのみ除染された液体排出物に関して、これらの排出物を、化学元素と錯化する固体粒子とのさらなる接触工程に供するのが有用な場合があり、その結果として、処理操作の終わりに、得られたスラッジ量は、必要な処理数に応じて増大し、故に最終的には貯蔵容量が多量になる。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

故に除染プロセスの終わりに得られる除染スラッジの容量、すなわち得られるスラッジの格納容量を制限するために、除染効率を保持またはさらには改善しつつ、所定容量の液体排出物を除染するために使用されるべき固体粒子の量を制限することができる、放射性液体排出物を除染する連続プロセスが真に必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

20

故に、本発明は、除去されるべき1つ以上の放射性化学元素を含む放射性液体排出物を除染する連続プロセスに関し、このプロセスは：

- 第1の反応器にて、その液体排出物を、除去されるべき放射性化学元素を捕捉および保持できる固体粒子と接触させることにより、この除去されるべき放射性化学元素を含有する固体粒子の懸濁液を得る工程；

- 第2の反応器にて、懸濁液を沈降させることにより、除去されるべき放射性化学元素を含有する固体粒子を含む固相および除去されるべき放射性化学元素が激減したまたは欠く液相を得る工程；

- この固相および液相を分離する工程

を含み、沈降工程の終わりに得られた固相の一部を、上記で定義されたような接触工程を実施するための第1の反応器に再注入することを特徴とする。

30

【0007】

次の利点は、この最近実施されたプロセスから得られる：

- 所定量の除去されるべき放射性化学元素に関して、液体排出物を除染するための固相の一部を再使用することによる、生じる固相量の増大を伴わない除染効率の改善；

- 最終的に、要求される放射性化学元素を除去するために固相の一部を再使用することによる、固体廃棄物の低減；

- 結果として、除染効率の改善および/またはより少容量の固体廃棄物への除去されるべき放射性化学元素の濃縮。

【図面の簡単な説明】

40

【0008】

【図1】本発明のプロセスを実施可能にすることを目的とした取り付け例の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

「連続プロセス」という表現は、従来通り、工程が中断されずに行われるプロセス、すなわちt時にて、ある容量の液体排出物について接触工程を行うと同時に別の容量について沈降および分離工程をおこなうプロセスを意味すると理解されると指定する。

【0010】

本発明によれば、プロセスは、第1の反応器にて、液体排出物を、その除去されるべき

50

放射性化学元素を捕捉および保持できる固体粒子と接触させることによって、除去されるべき放射性化学元素を含有する固体粒子の懸濁液を得る工程を含む。

接触工程からの、そうした元素を捕捉および保持できる固体粒子は、通常、本発明のプロセスに従って、2つのタイプを有する：

- 一方の部分は、未使用（すなわち液体排出物との接触工程をまだ行っていない）粒子、および/または、化学反応によりその粒子を生じることができる反応体の、第1の反応器への連続フローから生じる；および

- 他方の部分は、上述の再注入工程から得られる。

【0011】

除染プロセスが連続プロセスであるという事実により、第1の反応器は、通常、プロセスの過程全体にわたって、除染されるべき液体排出物のフローおよび上述のような粒子および/または反応体のフローが供給され、その粒子フローの一部は再注入工程からのものである。

10

第1の反応器は、有利なことに、流入フローの混合および反応器の内容物の均質化を確実にできる攪拌デバイスを含んでいてもよい。この状況において、液体排出物および粒子によって構成されるアセンブリは、第1の反応器にて固体粒子の沈殿を生じずに懸濁液を形成する。

流入フローが連続であるという事実により、過充填が生じ得るが、この場合、プロセスが、接触工程と同時に、例えばオーバーフローにより過充填を放出する工程を含むことができる。

20

【0012】

液体排出物から抽出されるべき放射性化学元素を捕捉および保持できる固体粒子は、問題の放射性化学元素を捕捉および保持できるように、選択される。放射性化学元素は、ストロンチウム、ルテニウム、セシウム、放射体、例えばアメリカシウム、プルトニウムおよびウラニウム、およびこれらの混合物から選択できる。本発明の除染プロセスは、例えば核施設から生じる放射性液体排出物を除染するプロセスであってもよい。

例として、化学元素がストロンチウムである場合、固体粒子は、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化鉄、リン酸カルシウム、リン酸鉄、二酸化マンガン、二酸化チタン、および好ましくは硫酸バリウムの粒子であってもよい。

化学元素がルテニウムまたは放射体、例えばアメリカシウム、プルトニウムおよびウラニウムである場合、固体粒子は、水酸化鉄および水酸化銅の粒子であってもよい。

30

化学元素がセシウムである場合、固体粒子は、フェロシアン化ニッケルおよびフェロシアン化コバルト、テトラフェニルボレートの粒子、および/またはより一般的には、ゼオライト構造を有する粒子であってもよい。好ましくは、セシウムを捕捉および保持できる固体粒子は、フェロシアン化ニッケルおよびフェロシアン化コバルトの粒子である。

【0013】

接触工程が行われた後は、本発明のプロセスは沈降工程を含み、この沈降工程は、通常、除去されるべき化学元素を捕捉および保持した粒子の沈殿を得るために、沈降槽タイプの反応器に、先行工程中に得られた懸濁液を静置させることで構成される。故に、この工程の終わりに、沈降槽の下方部分にて前記粒子を含む相、および除去されるべき放射性化学元素が激減したまたはさらには欠く結果として固体粒子が激減したまたは欠く上清液相が得られる。

40

膜を含まないという事実により、沈降工程は、膜の放射汚染、ひいてはこうした除染が原因で生じる問題を生じないという利点を有する。実際、膜の使用、特に固液分離の分野にて通常使用されるような有機膜の使用は、特にそこに捕捉された放射性元素によるこれらの膜の放射線分解に関連する水素の潜在的放出のため、こうした汚染膜の輸送および包装に問題を生じる。

【0014】

実用の観点から、沈降槽タイプの第2の反応器は、第1の反応器からの出口フローが供給され、この出口フローは、前記懸濁液を含む。沈降は、第2の反応器への凝固剤および

50

／または凝集剤を添加する工程によって促進されてもよい。

本発明のプロセスが連続プロセスであるという事実により、上方液相の量および下方固相の量は、放出配置が与えられない場合には、増大し得る。

故に、本発明のプロセスは、固相および液相を分離する工程を含み、上清液相は、通常、オーバーフローにより放出されるが、固相は、通常、一般的なバッチ様式にて取り除くことによって放出され、この固相の一部は、別の容量の除染されるべき液体排出物との接触工程に再び関与させるために、第1の反応器に再注入される。固体粒子が豊富な相によって保持されて放射性化学元素が激減したまたは欠く回収液相は、放射線実験により許可されるならば環境に放出されるか、または必要に応じて他の処理に供されるかのいずれかであってもよい。

10

【0015】

先に言及したように、沈降後に得られる固相の一部は、一般に第2の反応器から第1の反応器へ固相を運ぶフローの形態にて、第1の反応器に再注入される（このフローは、「リサイクルループ」と記載できる）。

このループの操作は、除去されるべき化学元素が充填された液体排出物と固相を再び接触させる作用を有する。固相は、依然として特定量のこれらの化学元素を固定でき、故にこれらの粒子の化学活性を増大させる結果となる。

故に、本発明のプロセスの連続特性により、第1の反応器を出て、第2の反応器に運ばれるある量の粒子は、2つの寄与から生じる：

- 一方は、予め形成された粒子の注入および適切な場合は反応体の接触によって誘導された化学反応によるもの；

20

- 他方は、リサイクルループによって与えられるもの。

【0016】

固相に保持された放射性化学元素の量は、第1の反応器中の固体粒子の量によって増大することが理解される。従って、固体粒子を再注入させる工程が反応器中の固体粒子の濃度を増大させることができる限り、本発明のプロセスは、処理されるべき排出物のより完全な除染を行うことができる。

さらに、再注入工程により、処理中に導入されるべき反応体および／または固体粒子の総量を低減することもできる。より少ない反応体および／または固体粒子を第1の反応器へ導入するにもかかわらず、除染効率は、第2の反応器から第1の反応器への粒子の再導入のための流量を調節することによって保持またはさらには改善できる。

30

【0017】

第1の反応器に導入される粒子および／または反応体の低減は、結果として固体廃棄物の総容量を低減する。効率が保持またはさらには改善されるので、抽出活性が増大する。

上述の工程（接触、沈降および分離工程）を行う前に、本発明のプロセスは、有利なことには、第1の反応器に、処理されるべき所定容量の液体排出物、および除去されるべき放射性化学元素を捕捉および保持できる所定量の固体粒子および／または先に定義されたような所定量の反応体を充填する工程、および有利なことに、第2の反応器に、除去されるべき放射性化学元素を捕捉および保持できる固体を含む懸濁液を充填する工程を含んでいてもよく、その結果、接触工程の第1の開始中に、懸濁液から出発した再注入工程を行うことができる。

40

プロセスが進行中となれば、後続で再注入される固相は、接触工程を既に行った固体粒子で構成される。

【0018】

本発明の他の特徴および利点は、添付の1つの図面を参照して、限定ではない例示として与えられる次の実施例を読む際により明確になる。

【実施例1】

【0019】

本実施例は、ストロンチウムを含有する液体排出物を除染するための本発明のプロセスの実施を例示する。

50

この実施例の記載について、例えばストロンチウムを含む使用済み核燃料の再処理から生じる水性排出物を除染するための産業プロセスという状況内で、本発明のプロセスを実施するために設計された取り付け1の例を略図の形態で示す単一の図面(図1)を参照する。

【0020】

取り付け1はそれぞれ：

- 除染されるべき水性排出物および液体排出物に含有されるストロンチウムを捕捉および保持できる固体粒子(または適切な粒子を形成するために反応できる反応体)を受容することを目的とした第1の反応器3であって、この第1の反応器は、2.5リットルの作用容量を有するガラス反応器の形態であり；第1の反応器3は、攪拌デバイス5および金属パッフルおよびオーバーフロー(図示せず、適切な場合は過充填を放出することを目的とするもの)を備える反応器；

10

- 第1の反応器にて形成された懸濁液を受容することを目的とした沈降槽の役割を果たす第2の反応器7であって、この懸濁液は、ストロンチウムを錯化した固体粒子を含み、第2の反応器は、13リットルの作用容量を有するシリンδροコニカルタイプの反応器であり、懸濁液がその中心に供給される反応器；

- 除去されるべきストロンチウム元素を含む水性排出物を第1の反応器に供給する、第1の反応器3に連結する第1のライン9であって、輸送は蠕動ポンプ(図示せず)によって容易にされるライン；

- ストロンチウムを捕捉および保持できる固体粒子を形成するために反応できる反応体および/または既に形成されている固体粒子(これらの粒子は、本実施例の場合、硫酸バリウムの固体粒子である)を第1の反応器に供給する、第1の反応器3に連結した第2のライン11であって、輸送は蠕動ポンプ(図示せず)によって容易にされるライン；

20

- 第1の反応器3を第2の反応器7と連結させ、オーバーフローの形態で、ストロンチウムを捕捉および保持した固体粒子を含む懸濁液を第1の反応器から第2の反応器へ輸送する第3のライン13；

- 第2の反応器7を第1の反応器3と連結させ、第2の反応器にて沈降した固相の一部を第1の反応器に輸送する(リサイクルループとしても知られる)第4のライン15；

- 除染された液相16を取り除くことができる第5のライン17；および

- 第1の反応器に戻されなかった固相18を取り除くことができる第6のライン19を含む。

30

【0021】

処理効率は、パラメータ：DFと表示される除染因子によって評価される。ストロンチウムを除染する状況において、DFは入口フロー(第1のライン9を通過するフロー)におけるストロンチウム濃度と、第1の反応器を出るフロー(第3のライン13を通過するフロー)におけるストロンチウム濃度との比に対応する。DFはまた、入口フロー(第1のライン9を通過するフロー)におけるストロンチウム濃度と、第2の反応器を出るフロー(ライン17から出るフロー)におけるストロンチウム濃度との比として定義されてもよい。

上記で示されたデバイスにおいて、ライン9を通過して反応器3に導入される排出物は、0.5 mol/Lの硝酸ナトリウム、0.1 mol/Lの硫酸ナトリウム、および 1.14×10^{-4} mol/Lの硝酸ストロンチウムを含む。除去されるべき元素はストロンチウムである。ライン9中の排出物の流量は、14 L/hに調節される。ライン11を通過して導入される反応体は硝酸バリウムの0.29 mol/L溶液であり、ライン11での流量は1 L/hである。

40

【0022】

ライン9を介して導入される硫酸塩イオンは、ストロンチウムを捕捉および保持する硫酸バリウムの固体粒子を形成するために、ライン11を介して導入されるバリウムイオンと反応する。

リサイクルループが活性化されない場合(ライン15の流量0)、操作40分後、ライ

50

ン13を通る反応器3の出口にて測定されるDFは、 60 ± 5 に等しく、ライン17を通る反応器7の出口にて測定されるDFは 100 ± 10 に等しい。

ここでライン15における懸濁液の流量がおよそ 1200 g/h である場合、ライン13における液相のDFは約8倍増大する、すなわちおよそ 500 ± 150 である。ライン17の液相におけるDF自体は、およそ 500 ± 50 である。

【0023】

除染における改善は、リサイクルループの存在に関連し、化学的な観点からは、とりわけこのループの存在から生じる BaSO_4 の結晶成長速度の低減、すなわち BaSO_4 結晶の量および表面積に関連する速度の低減に関連し、それはリサイクルループがない場合に生じる程度よりも大きい。 BaSO_4 の結晶成長速度の低減がストロンチウム除染を促進することが観測された。

10

【実施例2】

【0024】

この実施例において、実施例1と同一のデバイスを使用する。

ライン9を介して反応器3に導入される排出物は、 0.5 mol/L の硝酸ナトリウム、 0.1 mol/L の硫酸ナトリウム、および $1.14 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の硝酸ストロンチウムを含む。除去されるべき元素は、ストロンチウムである。ライン9中の排出物の流量は 14 L/h に調節される。ライン11を介して導入される反応体は硝酸バリウムの 0.29 mol/L 溶液であり、ライン11中の流量は 0.5 L/h である、すなわち実施例1に対して2で除したものである。これは、反応器3中の硫酸バリウムの生成速度を2で除した結果をもたらす。こうしたことの結果として、スラッジの時間あたりの生成が2で除したものとなる。

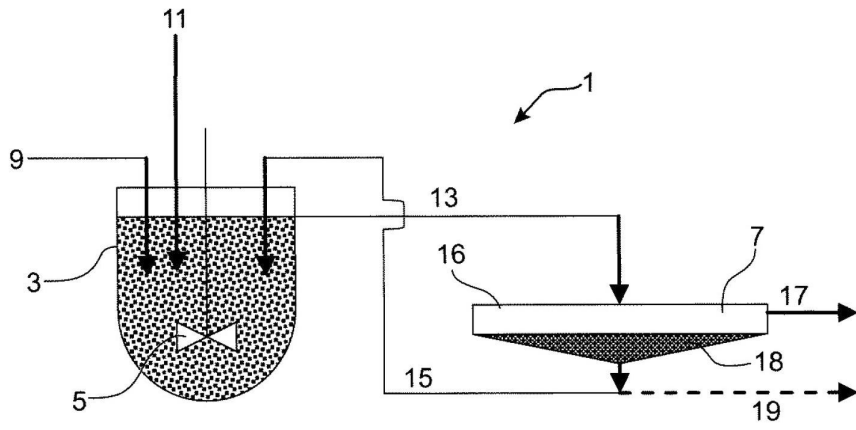
20

リサイクルループが活性化されていない場合(ライン15での流量0)、ライン13を通る反応器3の出口にて測定されるDFは、 20 ± 3 に等しく、ライン17を通る反応器7の出口にて測定されたDFは 30 ± 3 に等しい。

ここでライン15の懸濁液の流量が約 3600 g/h である場合、ライン13中の液相のDFは、5倍増大する、すなわち約 100 ± 10 である。ライン17中の液相のDF自体は、約 150 ± 10 である。リサイクルループを用いずに同じ効率を得るためには、2倍多い反応体を使用する必要がある、従って2倍多い廃棄物を生じる。

30

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 バール, イヴ

フランス国 エフ 84100 ウシヨー, カルティエ “ル ムリナ” (番地なし)

(72)発明者 ブラザリ, エドゥアール

フランス国 エフ 54000 ナンシー, アパルトモン ベ24, アレ デュ シャノワン
ドリオトン, 5

審査官 村川 雄一

(56)参考文献 特開平05-220467(JP,A)

特開2000-246262(JP,A)

特開平08-327789(JP,A)

独国特許出願公開第03744699(DE,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G21F 9/12

G21F 9/06

G21F 9/10

B01D 15/00 - 15/08